

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 196 00 558 A 1

51 Int. Cl. 6:
B 01 D 53/94
F 01 N 3/20

21 Aktenzeichen: 196 00 558.2
22 Anmeldetag: 9. 1. 96
43 Offenlegungstag: 10. 7. 97

DE 196 00 558 A 1

71 Anmelder:

Daimler-Benz Aktiengesellschaft, 70567 Stuttgart,
DE

72 Erfinder:

Krutzsch, Bernd, Dr., 73770 Denkendorf, DE;
Goerigk, Christian, 71397 Leutenbach, DE; Kurze,
Stefan, 70376 Stuttgart, DE; Wenninger, Günter,
70599 Stuttgart, DE; Boegner, Walter, Dipl.-Ing.,
71686 Remseck, DE; Wirbeleit, Friedrich, Dr.-Ing.,
73733 Esslingen, DE

56 Entgegenhaltungen:

DE 44 04 617 A1
DE 42 37 184 A1
DE-OS 23 48 295

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Verringerung von Stickoxiden in Abgasen von Dieselmotoren

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verringerung des Stickoxidgehalts in sauerstoffhaltigen Abgasen von Brennkraftmaschinen, insbesondere von Dieselmotoren und direkt einspritzenden Ottomotoren für Kraftfahrzeuge, wobei die im Abgas enthaltenen Stickoxide mit Hilfe eines geeigneten Reduktionsmittels, beispielsweise Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe an einem DENOX-Katalysator reduziert werden. Erfindungsgemäß wird zur Erreichung einer verbesserten Umwandlungsrate für die Stickoxide vorgeschlagen, als Reduktionsmittel eine Kombination von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen zu verwenden, wobei in unterschiedlichen Betriebsbereichen der Brennkraftmaschine ausschließlich Wasserstoff, ausschließlich Kohlenwasserstoffe oder Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe zugegeben wird. Vorzugsweise wird hierzu die Menge an zugeführtem Wasserstoff beziehungsweise Kohlenwasserstoff mit zunehmender Motorlast und/oder Katalysatortemperatur und/oder Motor-drehzahl reduziert beziehungsweise erhöht.

DE 196 00 558 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verringerung des Stickoxidgehalts in sauerstoffhaltigen Abgasen von Brennkraftmaschinen, insbesondere von Dieselmotoren und direkt einspritzenden Ottomotoren für Kraftfahrzeuge, gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Aus der EP 537 968 A1 ist ein solches Verfahren bekannt, wobei die Stickoxide mit Hilfe von Wasserstoff als Reduktionsmittel an einem Platin/Zeolith-Katalysator umgewandelt werden. Die katalytische NOx-Verringerung an platinhaltigen Katalysatoren weist jedoch den Nachteil auf, daß eine ausreichende Konversionsrate nur in einem relativ schmalen Temperaturfenster gewährleistet wird.

Weiterhin ist es bekannt, Stickoxide mit Hilfe von Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel mit Hilfe eines sogenannten DENOX-Katalysators zu reduzieren. Solche Verfahren weisen ihr Umsatzmaximum bei höheren Temperaturen auf. Jedoch wurde bisher in dem vom Gesetzgeber geforderten europäischen Fahrzyklus selbst bei Wahl optimaler Bedingungen hinsichtlich Reduktionsmittel und DENOX-Katalysator eine NOx-Verringerung von nur 10–15% erreicht. Zur Gewährleistung zukünftiger Abgasgrenzwerte für Kraftfahrzeuge ist dies jedoch nicht ausreichend. Außerdem tritt bei modernen Dieselmotoren das Problem auf, daß im Abgas Kohlenwasserstoffe nicht mehr in ausreichendem Maße enthalten sind.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Verringerung des Stickoxidgehalts in sauerstoffhaltigen Abgasen derart zu verbessern, daß über einen weiten Temperaturbereich einschließlich der Temperaturen ab ca. 100°C eine erhöhte Umwandlungsrate gewährleistet wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

Die Erfindung beruht auf der experimentell bestätigten Erkenntnis, daß zur Gewährleistung einer ausreichenden NOx-Verringerung sowohl Wasserstoff als auch Kohlenwasserstoffe in einem in Abhängigkeit von Betriebsbedingungen vorgegebenen Verhältnis im Abgas enthalten sein müssen. Durch die geeignete Kombination der beiden Reduktionsmittel ergibt sich ein Synergieeffekt, wobei der Wasserstoff aktivierend auf den Ablauf der NOx-Reduktion wirkt. Hierbei wird durch den Wasserstoff die Selektivität der HC-NOx-Reaktion erhöht und gleichzeitig die Selektivität für die Produktion von Lachgas (N_2O) reduziert.

Bei den durchgeführten Versuchen an platinhaltigen Katalysatoren wurde nachgewiesen, daß bei Anwesenheit einer Mindestkonzentration an Kohlenwasserstoffen im Abgas neben dem für Wasserstoff charakteristischen Umsatzmaximum bei ungefähr 100°C ein zweites Umsatzmaximum zwischen 250° und 350°C zu beobachten ist. Außerdem wurden auch bei sehr niedrigen Kohlenwasserstoff/NOx-Verhältnissen, bei denen bisher nur geringe NOx-Umsätze beobachtet werden konnten, bei Anwesenheit geringer Wasserstoffmengen relativ hohe NOx-Konversionsraten erreicht.

Entscheidend für eine ausreichende NOx-Verringerung an einem DENOX-Katalysator ist somit das richtige Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen im Abgas in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur. Daher erfolgt die Dosierung der beiden Reduktionsmittel vorzugsweise in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur und/oder der Motorlast und/oder der

Motordrehzahl, vorzugsweise kennfeldgesteuert. Die der Dosierung zugrundeliegende physikalische Größe ist der NOx-Massenstrom.

Für die Bereitstellung von Kohlenwasserstoffen sind viele Verfahren möglich. Besonders vorteilhaft bei Motoren, die mit einer sogenannten Common-Rail-Hochdruckeinspritzanlage ausgerüstet sind, ist die Möglichkeit, durch eine gezielte Nacheinspritzung einer vorgegebenen Kraftstoffmenge in die Brennkraftmaschine einen gewünschten Anteil an Kohlenwasserstoffen im Abgas einzustellen. Bei solchen Motoren ist es zusätzlich durch eine frühe Einspritzung von Kraftstoff möglich, den benötigten Wasserstoff zu erzeugen.

Weitere Vorteile und Ausgestaltungen gehen aus den Unteransprüchen und der Beschreibung hervor. Die Erfindung ist nachstehend anhand einer Zeichnung näher beschrieben, wobei

Fig. 1 eine Prinzipdarstellung einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Fig. 2 eine Ausgestaltung der Vorrichtung nach Fig. 1,

Fig. 3 ein Schaubild für die NOx-Konversionsraten in Laborversuchen mit synthetischem Abgas und mit Wasserstoff als Reduktionsmittel,

Fig. 4 ein weiteres Schaubild für die NOx-Konversionsraten in einem Versuch auf einem Motorenprüfstand mit Dieslabgas bei Verwendung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel an einem neuen oder gereinigten Katalysator und

Fig. 5 das Schaubild gemäß Fig. 4 für einen stabilisierten Katalysator zeigt.

Gemäß Fig. 1 wird das von einer insgesamt mit 1 gekennzeichneten Brennkraftmaschine erzeugte Abgas über eine Abgasleitung 2 einem sogenannten DENOX-Katalysator 3 zugeführt. Das gereinigte Abgas wird anschließend über eine weitere Leitung 4 an die Umwelt abgegeben. Weiterhin ist eine Vorrichtung zur Bereitstellung von Kohlenwasserstoffen, im folgenden kurz als HC-Generator 5 bezeichnet, und eine Vorrichtung zur Bereitstellung von Wasserstoff, im folgenden als H_2 -Generator 6 bezeichnet, vorgesehen. Die Kohlenwasserstoffe und/oder der Wasserstoff wird stromauf des DENOX-Katalysators 3 als Reduktionsmittel in die Abgasleitung 2 eingeleitet.

Als H_2 -Generator 6 kann eine beliebige Vorrichtung zur Erzeugung oder auch zur Speicherung von Wasserstoff vorgesehen werden. Insbesondere für Anwendungen in Kraftfahrzeugen kommt hierfür die Wasserelektrolyse, die Spaltgaserzeugung oder auch die Methanolreformierung in Frage. Zur Bereitstellung der Kohlenwasserstoffe sind ebenfalls verschiedene Möglichkeiten bekannt. Zum einen kann Kraftstoff dosiert in die Abgasleitung 2 eingebracht werden. In diesem Falle ist der HC-Generator 5 als einfaches Dosierventil ausgeführt. Weiterhin ist es auch möglich, den Kraftstoff vor der Einleitung in die Abgasleitung 2 auf zubereiten, um reaktivere Kohlenwasserstoffe zu erzeugen. Dies ist vorteilhaft, da bei platinhaltigen Katalysatoren vor allem kurzkettenige, ungesättigte Kohlenwasserstoffe für die NOx-Verringerung geeignet sind. In diesem Falle ist der HC-Generator 5 als Vorrichtung zum Aufbereiten des Kraftstoffes ausgeführt. Geeignet sind hierbei zum Beispiel Vorrichtungen zum katalytischen oder thermischen Cracken des Kraftstoffes.

Ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel bezieht sich auf Kraftfahrzeug-Dieselmotoren mit einem sogenannten Common-Rail-System, bei dem der Kraftstoff zu vorgegebenen Zeitpunkten und in vorgegebenen Mengen un-

ter Hochdruck in die Brennkraftmaschine 1 eingespritzt wird. Selbstverständlich kann aber auch jedes andere Einspritzsystem verwendet werden, wobei jedoch eine variable Steuerung der Einspritzzeiten und -mengen gewährleistet sein muß. Insbesondere bei solchen Dieselmotoren 1 mit Common-Rail-Einspritzanlage ist im Abgas üblicherweise nur noch ein sehr geringer Anteil an Kohlenwasserstoffen vorhanden. Erfindungsgemäß werden bei diesen Dieselmotoren 1 die im Abgas benötigten Kohlenwasserstoffe durch eine gezielte Nacheinspritzung von Kraftstoff erzeugt. Nacheinspritzung bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die Einspritzung zeitlich versetzt und zusätzlich zur normalen, für den ordnungsgemäßen Betrieb der Brennkraftmaschine 1 ermittelten Kraftstoffmengen erfolgt. Als HC-Generator 5 dient in diesem Falle also das Common-Rail-Einspritzsystem. Bei solchen Motoren mit Common-Rail-Einspritzsystemen ist es weiterhin möglich, durch eine frühzeitige Einspritzung von Kraftstoff den Restanteil von Wasserstoff im Abgas zu erhöhen.

Zur Dosierung der Reduktionsmittel Wasserstoff und/oder Kohlenwasserstoff ist ein Steuergerät 7 vorgesehen. Diesem wird über Meßeingänge 8, 9 die Betriebsparameter der Brennkraftmaschine 1 und die Temperatur des DENOX-Katalysators 3 als Eingangsgrößen zugeführt. Im Steuergerät 7 werden dann anhand dieser Betriebsparameter Steuer- oder Regelsignale für die Reduktionsmittelzufuhr erzeugt und über Steuerleitungen 10, 11 dem HC-Generator 5 und dem H₂-Generator 6 zugeführt.

Eine Ausgestaltung der Anordnung aus Fig. 1 ist in Fig. 2 dargestellt, wobei übereinstimmende Merkmale durch identische Bezugszeichen gekennzeichnet sind. Im Unterschied zu Fig. 1 ist in der Abgasleitung ein zusätzlicher Katalysator 8 vorgesehen. Durch diesen zweiten oder gegebenenfalls weitere Katalysatoren 8 kann die Flexibilität bei der Dosierung erhöht werden. Der zweite Katalysator 8 ist motornah angeordnet und wird daher bei erhöhten Temperaturen betrieben, während der erste, stromab des zweiten Katalysators 8 angeordnete Katalysator 3 bei geringeren Temperaturen arbeitet. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Kohlenwasserstoffe stromauf des zweiten Katalysators 8 und der Wasserstoff zwischen dem ersten und zweiten Katalysator 3, 8 in die Abgasleitung 2 eingeleitet. Der zweite Katalysator 8 wird hierbei derart ausgeführt, daß er bei tiefen Temperaturen Kohlenwasserstoffe zwischenspeichern kann. Dies ist insbesondere während der Kaltstartphase vorteilhaft, da bei den tiefen Temperaturen keine ausreichende Reduzierung der Stickoxide am Katalysator 8 gewährleistet ist. Bei höheren Temperaturen werden diese Kohlenwasserstoffe dann wieder freigesetzt und dabei am Katalysator 8 reduziert. Durch die Zugabe des Wasserstoffs stromauf des ersten Katalysators 3 wird gewährleistet, daß überschüssige Kohlenwasserstoffe am ersten Katalysator 3 umgesetzt und somit nicht an die Umwelt abgegeben werden. Neben der hier beschriebenen Anordnung sind jedoch auch weitere Konfigurationen mit mehr als zwei Katalysatoren möglich. Außerdem kann der Wasserstoff und/oder die Kohlenwasserstoffe stromauf und/oder stromab des zweiten Katalysators 8 zugegeben werden, was in Fig. 2 durch gestrichelte Linien dargestellt ist. Bei Verwendung eines Common-Rail-Systems als Reduktionsmittelgenerator 5, 6 erfolgt die Zugabe des Reduktionsmittels jedoch direkt in der Brennkraftmaschine 1 und damit stromauf des zweiten Katalysators 8.

Die Dosierung der Reduktionsmittel erfolgt derart, daß in einem ersten Betriebsbereich der Brennkraftmaschine 1 ausschließlich Wasserstoff, in einem zweiten Betriebsbereich sowohl Wasserstoff als auch Kohlenwasserstoffe und in einem dritten Betriebsbereich ausschließlich Kohlenwasserstoffe zum Abgas zugegeben wird. Die Betriebsbereiche werden vorzugsweise durch unterschiedliche Katalysatortemperaturen gekennzeichnet. Bei niederen Katalysatortemperaturen wird ausschließlich Wasserstoff zum Abgas zugegeben. Dies liegt darin bedingt, daß bei den platinhaltigen DENOX-Katalysatoren 3, die üblicherweise Verwendung finden, bei Zugabe von Wasserstoff ein relativ schmales Fenster mit günstiger NOx-Konversionsrate im unteren Temperaturbereich zu beobachten ist. Der prinzipielle Verlauf einer solchen NOx-Konversionskurve mit Wasserstoff als Reduktionsmittel, aufgetragen über die Katalysatortemperatur, zeigt Fig. 3. Zu erkennen ist ein Temperaturfenster mit maximaler NOx-Konversionsrate zwischen 50° und 150°C. Bei Temperaturen oberhalb von 150°C ist die NOx-Konversionsrate jedoch nicht mehr zufriedenstellend.

Fig. 4 zeigt wiederum den prinzipielle Verlauf einer solchen NOx-Konversionskurve an einem platinhaltigen DENOX-Katalysator 3, aufgetragen über die Katalysatortemperatur, wobei hier eine Mischung aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel eingesetzt wurde. Anhand dieser Meßkurve ist deutlich zu erkennen, daß im Vergleich zu Fig. 3 die NOx-Konversionsrate im unteren Temperaturbereich zwar abnimmt, daß sich im mittleren und höheren Temperaturbereich jedoch eine deutlich höhere NOx-Konversionsrate einstellt. Durch eine geeignete Dosierung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen ist es somit möglich, für jeden Temperaturbereich die NOx-Konversionsrate zu optimieren. Außerdem wird durch die Zugabe von Wasserstoff der Durchbruch von nicht am Katalysator umgesetzten Kohlenwasserstoffen vermieden. Fig. 5 zeigt schließlich den Verlauf der NOx-Konversionsrate entsprechend Fig. 4, jedoch für einen stabilisierten Katalysator, das heißt nach längerer Betriebsdauer. In diesem Fall verschwinden zwar die ausgeprägten Maxima, jedoch bleibt insgesamt die verbesserte NOx-Konversionsrate über den gesamten Temperaturbereich erhalten.

Die Ermittlung der gewünschten Menge des jeweiligen Reduktionsmittels erfolgt im Steuergerät 7. Vorzugsweise in direkter Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur werden hier die benötigten Mengen an Wasserstoff beziehungsweise Kohlenwasserstoffen ermittelt, wobei die zugeführte Wasserstoffmenge mit zunehmender Katalysatortemperatur abnimmt und die Kohlenwasserstoffmenge entsprechend zunimmt. Eine kennfeldgesteuerte Zudosierung der Reduktionsmittel ist ebenfalls möglich. Schließlich kann als Eingangsgröße für die Dosierung anstelle der Katalysatortemperatur auch die Motorlast oder andere, die Katalysatortemperatur direkt oder indirekt beeinflussende Betriebsparameter verwendet werden. Die ermittelten Werte für die Reduktionsmittel werden über die Steuerleitungen 10, 11 vom Steuergerät 7 an den HC- beziehungsweise Wasserstoffgenerator 5, 6 übertragen. In diesen Generatoren 5, 6 wird dann die Erzeugung und/oder die Dosierung der Reduktionsmittel entsprechend diesen Vorgaben eingestellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verringerung des Stickoxidgehalts in sauerstoffhaltigen Abgasen von Brennkraftmaschinen, insbesondere von Dieselmotoren und direkt einspritzenden Ottomotoren für Kraftfahrzeuge, bei dem die Stickoxide mit Hilfe eines in Abhängigkeit von Betriebsparametern zum Abgas zudosierten Reduktionsmittels an einem Katalysator reduziert werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Reduktionsmittel Wasserstoff und/oder Kohlenwasserstoff verwendet wird, wobei in einem ersten Betriebsbereich der Brennkraftmaschine (1) nur Wasserstoff, in einem zweiten Betriebsbereich sowohl Wasserstoff als auch Kohlenwasserstoff und in einem dritten Betriebsbereich nur Kohlenwasserstoff stromauf des Katalysators (3) zum Abgas zugeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktionsmittel in Abhängigkeit von der Katalysatortemperatur und/oder der Motorlast zudosiert werden, wobei die Wasserstoffmenge beziehungsweise Kohlenwasserstoffmenge mit zunehmender Katalysatortemperatur und/oder Motorlast reduziert beziehungsweise erhöht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zudosierung der Reduktionsmittel kennfeldgesteuert erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dosierung der Kohlenwasserstoffe durch kontrollierte Zugabe von Kraftstoff zum Abgas erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Kraftstoff vor der Zudosierung zum Abgas, insbesondere durch katalysiertes oder thermisches Cracken, aufbereitet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenwasserstoffe durch eine Nacheinspritzung von Kraftstoff in die Brennkraftmaschine (1), insbesondere mit Hilfe eines Common-Rail-Systems, erzeugt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserstoff durch eine frühzeitige Einspritzung von Kraftstoff in die Brennkraftmaschine (1), insbesondere mit Hilfe eines Common-Rail-Systems, erzeugt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenwasserstoffe beim Kaltstart durch einen zusätzlichen, motornahen Katalysator (8) zwischengespeichert werden.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

Fig. 1

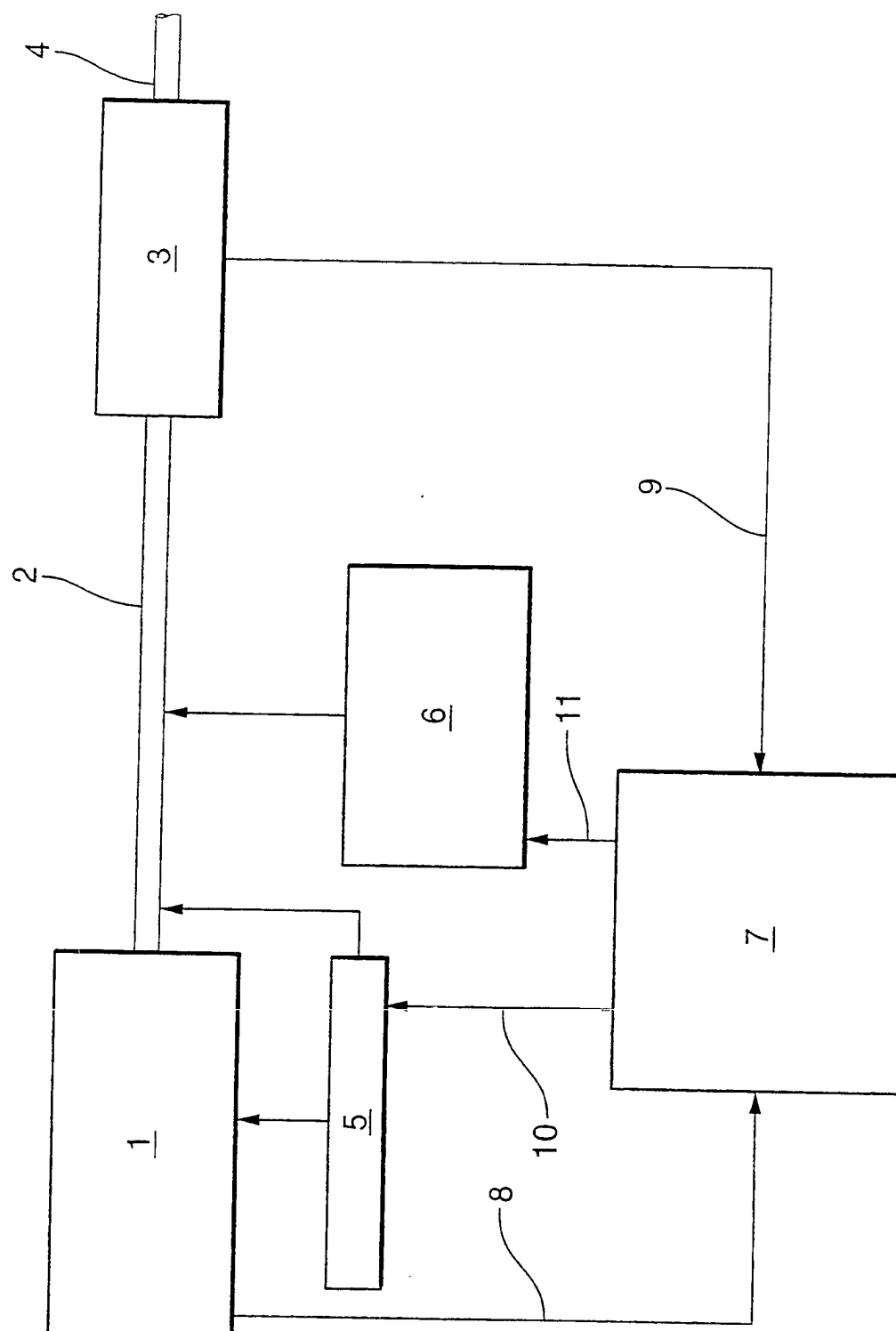
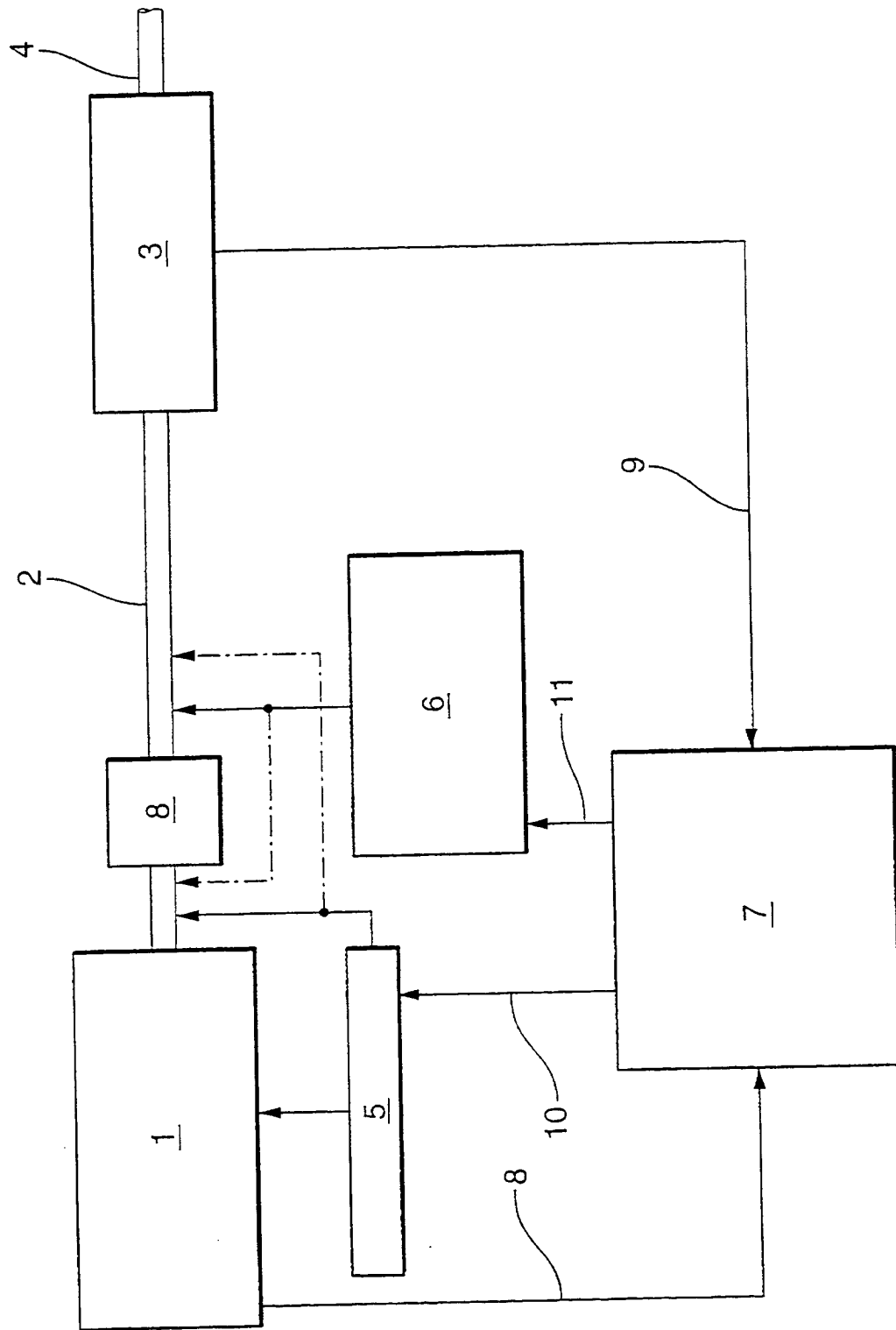


Fig. 2



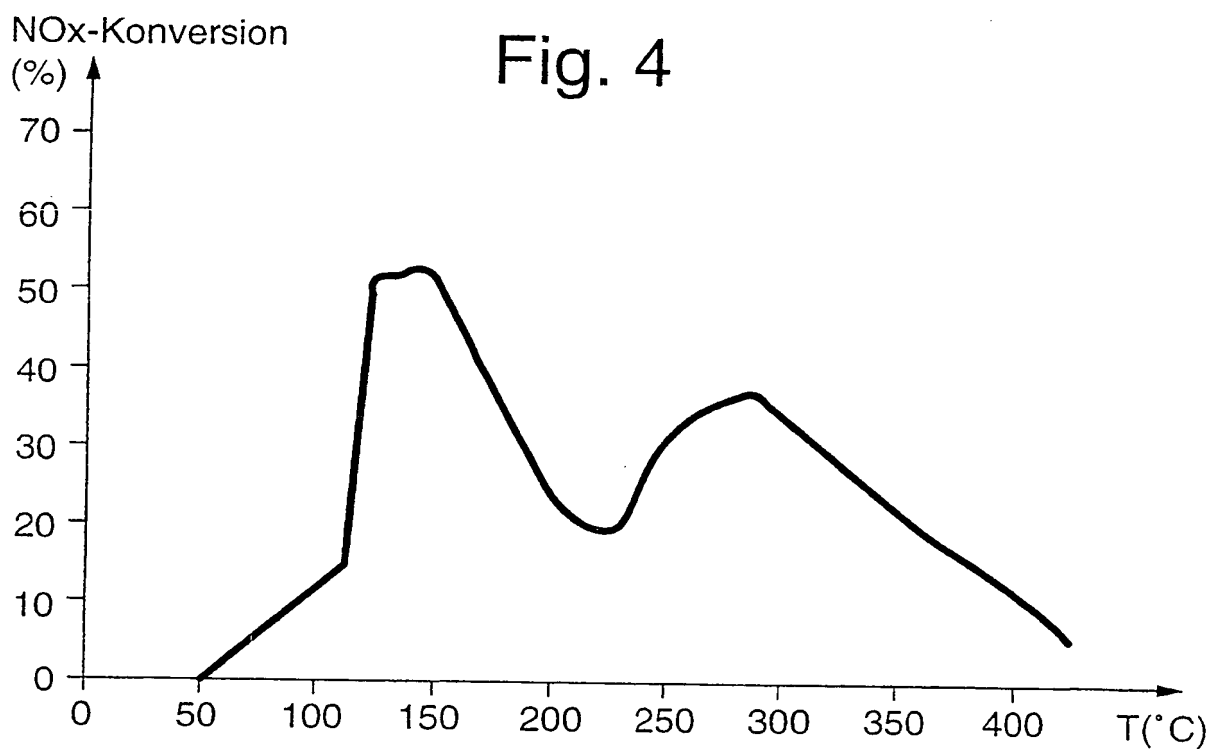
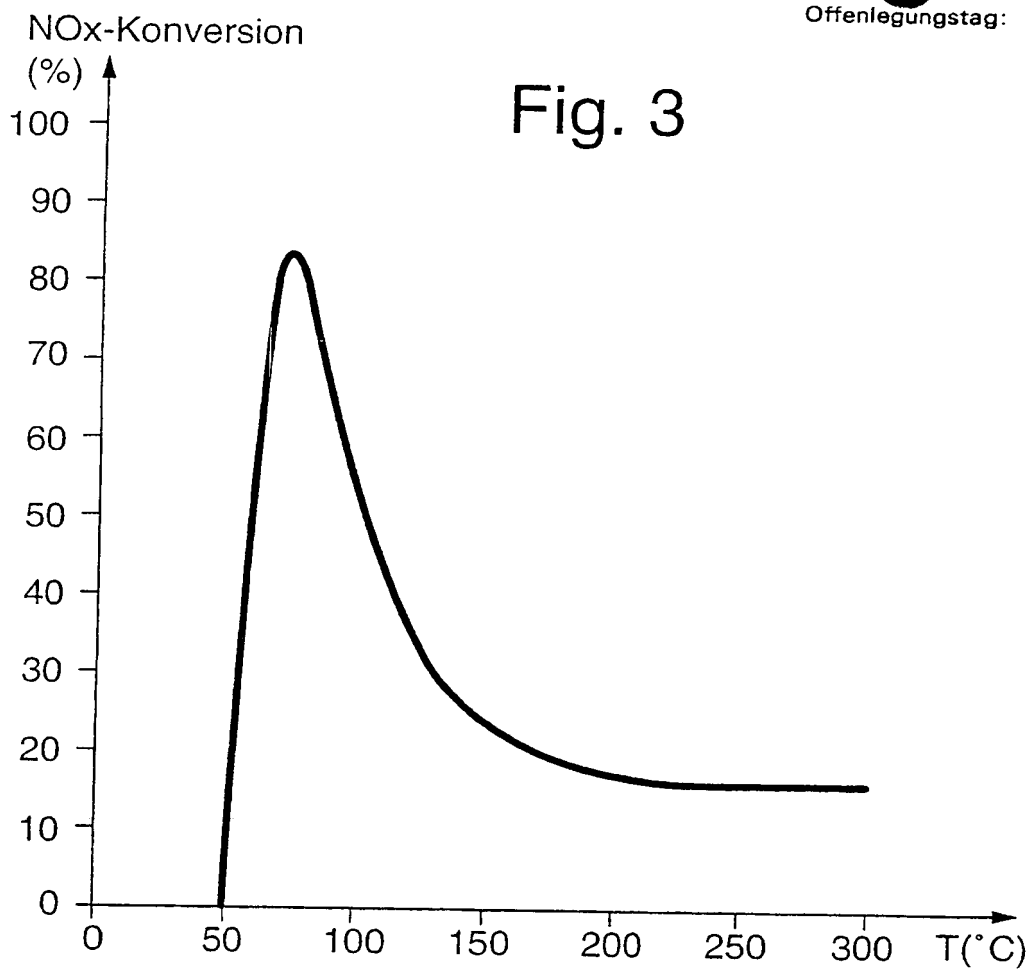


Fig. 5

